

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

☒ Select All
☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format
 Display Selected Free

1. ☐ 6/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012142282

WPI Acc No: 1998-559194/199848

XRAM Acc No: C98-167474

Hair dye composition - comprises hair dyeing agent(s),
 hydrophobically modified nonionic polyol, associative agent(s) and water

Patent Assignee: ROHM & HAAS CO (ROHM)

Inventor: JONES C E

Number of Countries: 031 Number of Patents: 009

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 875237 | A2 | 19981104 | EP 98303232 | A | 19980427 | 199848 B |
| AU 9861968 | A | 19981105 | AU 9861968 | A | 19980420 | 199905 |
| JP 10316546 | A | 19981202 | JP 98123097 | A | 19980506 | 199907 |
| CN 1198325 | A | 19981111 | CN 98107470 | A | 19980429 | 199913 |
| CA 2235477 | A | 19981102 | CA 2235477 | A | 19980421 | 199915 |
| BR 9801470 | A | 20000111 | BR 981470 | A | 19980428 | 200020 |
| MX 9803214 | A1 | 19981201 | MX 983214 | A | 19980423 | 200024 |
| CA 2235477 | C | 20011216 | CA 2235477 | A | 19980421 | 200163 |
| AU 744697 | B | 20020228 | AU 9861968 | A | 19980420 | 200228 |

Priority Applications (No Type Date): US 9745390 P 19970502

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 875237 A2 E 18 A61K-007/13

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
 LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

AU 9861968 A A61K-007/13

JP 10316546 A 18 A61K-007/13

CN 1198325 A A61K-007/13

CA 2235477 A A61K-007/13

BR 9801470 A A61K-007/13

MX 9803214 A1 A61K-007/13

CA 2235477 C E A61K-007/13

AU 744697 B A61K-007/13 Previous Publ. patent AU 9861968

Abstract (Basic): EP 875237 A

A hair dye composition comprises (a) hair dyeing agent(s); (b) at least 0.1 wt.% of the composition of hydrophobically modified nonionic polyol(s); (c) at least 0.1 wt.% of the composition of associative agent(s); and (d) water.

Also claimed are (1) preparation of the composition comprising (a) forming a dye lotion comprising hair dyeing agent(s) and first compound(s) selected from hydrophobically modified nonionic polyol(s), and/or associative agent(s); and (b) forming a developer solution comprising oxidising agent(s), water and second compound(s) selected from hydrophobically modified nonionic polyol and/or associative agent(s); and (c) combining dye lotion and the developer solution to form the dye composition; (2) a multi-part hair dye composition comprises (a) a dye lotion comprising hair dyeing agent(s), and first compound(s) selected from hydrophobically modified nonionic polyol(s) and/or associative agent(s); (b) a developer solution comprising oxidising agent(s) and a second compound(s) selected from hydrophobically modified nonionic polyol(s) and/or associative agent(s); when the parts of the multi-part hair dye composition are

combined to form the hair dye composition, the composition comprising at least one hydrophobically modified nonionic polyol and at least one associative agent; and (3) a method of thickening a hair dye composition comprising combining hair dyeing agent(s), water, at least 0.1 wt. % of hydrophobically modified nonionic polyol(s) and at least 0.1 wt. % of associative agent(s) to form the composition.

ADVANTAGE - The hair dye compositions have improved thickening and shear thinning properties. The composition has improved resistance to dripping and running once applied to the hair. The rheology modifiers can be added to the dye or developer solution of the oxidation hair dye formulation.

Dwg. 0/0

Title Terms: HAIR; DYE; COMPOSITION; COMPRISE; HAIR; DYE; AGENT;
HYDROPHOBIC; MODIFIED; NONIONIC; POLY; OL; ASSOCIATE; AGENT; WATER
Derwent Class: A11; A25; A96; D21
International Patent Class (Main): A61K-007/13
File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

| | | | | |
|--------------------|---------------------|--------------|------------------|--------|
| ✓ Select All | Print/Save Selected | Send Results | Display Selected | Format |
| ✗ Clear Selections | | | | Free |

© 2003 The Dialog Corporation

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316546

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.⁶

A 6 1 K 7/13

識別記号

F I

A 6 1 K 7/13

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-123097

(22) 出願日 平成10年(1998)5月6日

(31) 優先権主張番号 60/045390

(32) 優先日 1997年5月2日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590002035

ローム アンド ハース カンパニー

ROHM AND HAAS COMPA
NY

アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル
バニア州 フィラデルフィア, インディペ
ンデンス モール ウェスト 100

(72) 発明者 チャールズ・エルウッド・ジョーンズ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19067,
ヤードリー, スプリングデイル・テラス
299

(74) 代理人 弁理士 千田 稔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 毛染め剤組成物及びそれを増粘する方法

(57) 【要約】

【課題】 改良された増粘及び剪断減粘特性を有する毛染め剤組成物を提供する。また、レオロジー変性系を用いて毛染め剤組成物を増粘する方法を提供する。

【解決手段】 本発明にかかる毛染め剤組成物は、

(a) 1以上の毛髪染色剤；

(b) 毛染め剤組成物の全重量を基準として少なくとも0.1重量%の、少なくとも一つの疎水変性非イオン性ポリオール；

(c) 毛染め剤組成物の全重量を基準として少なくとも0.1重量%の、少なくとも一つの会合剤；および

(d) 水；を含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 1 以上の毛髪染色剤；

(b) 毛染め剤組成物の全重量を基準として少なくとも 0. 1 重量%の、少なくとも一つの疎水変性非イオン性ポリオール；

(c) 毛染め剤組成物の全重量を基準として少なくとも 0. 1 重量%の、少なくとも一つの会合剤；および

(d) 水；を含む毛染め剤組成物。

【請求項 2】 0. 3 r p m 以下の剪断速度における組成物の粘度が少なくとも 6 0 0 0 センチポイズである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 (a) 1 以上の毛髪染色剤、並びに、疎水変性非イオン性ポリオール、会合剤及びこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも一つの第 1 の化合物を含む染色剤ローションを形成し；

(b) 少なくとも一つの酸化剤、水、並びに、疎水変性非イオン性ポリオール、会合剤及びこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも一つの第 2 の化合物を含む顕色剤溶液を形成し；そして

(c) 染色剤ローション及び顕色剤溶液を合わせて毛染め剤組成物を形成する；工程を含む請求項 1 に記載の毛染め剤組成物を製造する方法。

【請求項 4】 (a) 1 以上の毛髪染色剤、並びに、疎水変性非イオン性ポリオール、会合剤及びこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも一つの第 1 の化合物を含む染色剤ローション；及び (b) 少なくとも一つの酸化剤、水、並びに、疎水変性非イオン性ポリオール、会合剤及びこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも一つの第 2 の化合物を含む顕色剤溶液；を含む多成分毛染め剤組成物であって、多成分毛染め剤組成物の成分を合わせて配合毛染め剤組成物を形成したときに、配合毛染め剤組成物が少なくとも一つの疎水変性非イオン性ポリオール及び少なくとも一つの会合剤を含むことを特徴とする多成分毛染め剤組成物。

【請求項 5】 疎水変性非イオン性ポリオールが、ポリエトキシシ化ウレタン、疎水変性セルロース、疎水変性スターチ及びこれらの組合せからなる群から選択される請求項 1 又は 4 に記載の組成物。

【請求項 6】 ポリエトキシシ化ウレタンが、少なくとも一つのイソシアネートと少なくとも一つのポリエーテルポリオールとの反応生成物を含む請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】 ポリエトキシシ化ウレタンが、少なくとも一つのポリアルキレングリコール、少なくとも一つの水不溶性有機ジイソシアネート及び単官能性活性水素含有化合物の反応生成物を含む請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 8】 ポリエトキシシ化ウレタンが、少なくとも二つの末端基を有し、それぞれの末端基が末端イソシアネート及びポリエーテルを含む第 1 のポリウレタン；少なくとも二つの末端基を有し、それぞれの末端基が末

端イソシアネート基及び非官能性基を含む第 2 のポリウレタン；及び、二つの末端基を有し、一つの末端基は末端イソシアネート及びポリエーテルを含み、他方の一つの末端基は末端イソシアネート及び非官能性基を含む第 3 のポリウレタン；を含むポリウレタンの混合物である請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 9】 会合剤が、1 5 以下の平均 H L B を有し、6 ~ 3 0 個の炭素原子を有する少なくとも一つの疎水性基を有する請求項 1 又は 4 に記載の組成物。

【請求項 1 0】 会合剤が、アルコールエトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート及びこれらの組合せからなる群から選択される請求項 1 又は 4 に記載の組成物。

【請求項 1 1】 請求項 1 又は 4 に記載の毛染め剤組成物を毛髪上に施すことを特徴とする毛髪を染色する方法。

【請求項 1 2】 1 以上の毛髪染色剤、水、少なくとも 0. 1 重量%の少なくとも一つの疎水変性非イオン性ポリオール、及び少なくとも 0. 1 重量%の少なくとも一つの会合剤を合わせて毛染め剤組成物を形成することを特徴とする毛染め剤組成物の増粘方法。

【請求項 1 3】 0. 3 r p m 以下の剪断速度における組成物の粘度が少なくとも 6 0 0 0 センチポイズである請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】 疎水変性非イオン性ポリオールが、ポリエトキシシ化ウレタン、疎水変性セルロース、疎水変性スターチ及びこれらの組合せからなる群から選択される請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 5】 ポリエトキシシ化ウレタンが、少なくとも一つのイソシアネートと少なくとも一つのポリエーテルポリオールとの反応生成物を含む請求項 1 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】 発明の分野

本発明は、組成物に改良された増粘性及び剪断減粘 (shear thinning) 特性を与えるのに有用なレオロジー変性系を含む毛染め剤組成物に関する。本発明は、また、毛染め剤組成物を増粘する方法にも関する。

【0 0 0 2】 背景

現在の毛髪染色方法は、液体、ゲル、ペースト又はクリームのような配合物であって、1 以上の染色剤を含むものを、毛髪に施すことを包含する。染色剤は、以下において「顕色時間」と称する染色剤によって毛髪の色を変化させることができる一定の時間、毛髪上に残留せしめられる。毛髪用配合物において有用な染色剤としては、「永久」、「半永久」及び「一時的」染色剤が含まれる。

【0 0 0 3】 永久染色剤は、数多くの洗浄に耐え、概して、毛髪が成長して抜けるまで残存する。今日用いられ

ている最も通常のタイプの永久染色剤は、酸化染色剤である。酸化染色剤を用いる場合、毛髪に施す前に、1以上の染色剤前駆体を、過酸化水素のような酸化剤と配合する。次に、染色剤前駆体は、酸化剤と反応して、毛髪内に染色剤を生成させる。毛髪上への塗布後までの間に染色剤を生成させることは望ましくないので、酸化染色剤は、通常、染色剤前駆体を含む染色剤ローション及び酸化剤を含む顕色剤溶液の二成分で与えられる。染色剤ローション及び顕色剤溶液は、毛髪へ施す少し前に混合される。

【0004】半永久染色剤は、概して、2～10回の洗浄の後に毛髪から除去される。半永久染色剤は、毛髪上に直接施され、通常、「直接染色剤」と称される。永久染色剤に対比して、半永久染色剤は、染色剤を生成させるための酸化剤を用いない。直接染色剤は、顕色時間の間に毛髪中に浸透し、洗浄すると毛髪の外にゆっくりと拡散する。

【0005】一時的染色剤は、カラーリンスとして知られているもので、概して、僅か1回の洗浄後に毛髪から除去される。これらの染色剤は、半永久染色剤を用いた場合のように毛髪中に浸透する代わりに、毛髪表面上に付着する。最も通常の一時的染色剤は、水溶性酸染色剤である。

【0006】毛髪染色配合物は、染色剤を含むのに加えて、所望の機能特性を与える他の添加剤も含む。例えば、毛髪染色剤配合物は、染色剤が毛髪中へ迅速に拡散できるようにしなければならない。毛髪染色剤配合物は、また、顕色時間の後には容易にすすぐことができる必要がある。

【0007】更に、毛髪染色剤配合物のレオロジー又は流動特性は重要である。例えば、毛髪染色剤配合物は、ブラシ又は指によって毛髪上に容易に施されるか又は展開されて、毛髪全体にわたって染色剤の均一な被覆が与えられなければならない。また、毛髪染色剤配合物は、一旦施されたら、顕色時間中に毛髪から垂れたり又は流出してはならない。したがって、毛髪染色剤配合物は「剪断減粘性」でなければならない。剪断減粘性とは、ブラシによって配合物を毛髪に施すことによるように、配合物をより大きな剪断下におくと、配合物の粘度が減少することを意味する。この剪断による粘度の減少によって、配合物を毛髪上に容易に施すことが可能になる。剪断減粘性に加えて、剪断力が除去されると、毛髪染色剤配合物の粘度は、その元々の低剪断速度下での粘度に回復又は増加しなければならない。粘度の迅速な回復によって、毛髪染色剤配合物が、毛髪に施した後に垂れたり流れ出したりするのが防止される。

【0008】毛髪染色剤配合物に対してこれらのレオロジー特性を与えるために、レオロジー変性剤を加える。しかしながら、配合物中の他の成分と反応して不都合を与えないか又は配合物の機能特性に悪影響を与えないレ

オロジー変性剤を見出さなければならないという問題がある。例えば、二成分酸化毛髪染色剤配合物において、顕色剤溶液は、典型的には、酸化剤として過酸化水素を含む。過酸化水素は、レオロジー変性剤のような、顕色剤に加えられた他の成分と反応する傾向がある。

【0009】酸化染色剤配合物に関する更なる問題は、混合のために低い粘度、好ましくは低い剪断速度において5000センチポイズ未満(Brookfield粘度計)を有するが、混合すると増粘して所望のレオロジー特性を与える染色剤ローション及び顕色剤溶液を提供することが望ましいということである。

【0010】Pohlらの米国特許第4,776,855号(以下、Pohlと称する)においては、増粘剤としてアクリゾール(Acrysol)-ICS(ロームアンドハースカンパニーの商標、現在はロームアンドハースカンパニーによってアキュリン(Aculyn)22として供給されている)を用いる二成分酸化毛髪染色剤配合物が開示されている。アクリゾール-ICSは、約7を超える水性pHにおいて増粘する、疎水変性されたアクリレートコポリマーである。Pohlにおいては、アクリゾール-ICSを、約1.5～5.5のpHを有する顕色剤溶液に加えることが開示されている。顕色剤溶液を染色剤ローションと合わせると、染色剤ローションが塩基性であって、毛髪染色剤配合物の全体のpHを7以上に調節するので、得られる毛髪染色剤配合物は増粘する。

【0011】しかしながら、Pohlにおける毛髪染色剤配合物は、幾つかの欠点を有する。第1に、染色剤ローション及び顕色剤溶液の両方における低粘度を保持するために、染色剤ローションは典型的には7を超えるpHを有するので、アクリゾール-ICSは、概して、染色剤ローションに加えることができない。更に、染色剤ローションは、しばしば、カチオン性添加剤を含むが、これは、アクリゾール-ICSがアニオン性であるので、アクリゾール-ICSと反応して不都合を生ずる。第2に、Pohlの毛髪染色剤配合物のレオロジー特性は、以下に詳細に説明するように、改良する余地がある。

【0012】Emmonsらの米国特許第4,079,028号(以下、Emmonsと称する)においては、ある種のポリウレタンが開示されている。これらのポリウレタンは、レオロジー変性剤及び増粘剤として、主としてラテックス塗料において有用であると開示されている。Emmonsにおいては、これらのポリウレタンを毛髪染色剤配合物において用いることや、これらを、毛髪染色剤配合物においてある種の会合剤と組み合わせて用いることは、開示されていない。

【0013】改良された剪断減粘特性を有する毛髪染色剤組成物を提供することが望まれている。また、一旦毛髪に施したら、垂れや流れ出しに対する改良された抵抗

10

20

30

40

50

性を有する毛髪染色剤組成物を提供することも望まれている。更に、酸化毛髪染色剤配合物の染色剤ローション又は顕色剤溶液のいずれかにレオロジー変性剤を加えることができる毛髪染色剤組成物を提供することが望まれている。本発明は、毛髪染色剤組成物中にある種のレオロジー変性系を含ませることによって、この問題を解決するものである。

【0014】発明の概要

本発明は、

- (a) 1以上の毛髪染色剤；
- (b) 毛染め剤組成物の全重量を基準として少なくとも0.1重量%の、少なくとも一つの疎水変性非イオン性ポリオール (hydrophobically modified nonionic polyol)；
- (c) 毛染め剤組成物の全重量を基準として少なくとも0.1重量%の、少なくとも一つの会合剤；および
- (d) 水；

を含む毛染め剤組成物を提供する。

【0015】本発明の第2の態様においては、(a) 1以上の毛髪染色剤、並びに、疎水変性非イオン性ポリオール、会合剤及びこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも一つの第1の化合物を含む染色剤ローション；及び(b) 少なくとも一つの酸化剤、水、並びに、疎水変性非イオン性ポリオール、会合剤及びこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも一つの第2の化合物を含む顕色剤溶液 (developer solution)；を含む多成分毛染め剤組成物であって、多成分毛染め剤組成物の成分を合わせて配合毛染め剤組成物を形成したときに、配合毛染め剤組成物が少なくとも一つの疎水変性非イオン性ポリオール及び少なくとも一つの会合剤を含むことを特徴とする多成分毛染め剤組成物が提供される。

【0016】本発明の第3の態様においては、1以上の毛髪染色剤、水、少なくとも0.1重量%の少なくとも一つの疎水変性非イオン性ポリオール、及び少なくとも0.1重量%の少なくとも一つの会合剤を合わせて毛染め剤組成物を形成することを特徴とする毛染め剤組成物の増粘方法が提供される。

【0017】詳細な説明

本発明は、2種類の毛髪染色剤組成物を提供する。第1の毛髪染色剤組成物は、毛髪に施される、永久、半永久又は一時的染色剤又はこれらの組合せを含む任意の配合物を包含するものである。この第1の毛髪染色剤配合物は、種々の方法で調製することができる。例えば、毛髪染色剤組成物は、半永久染色剤を用いて一度に完全に調製することができる。毛髪染色剤組成物は、また、二成分酸化毛髪染色剤配合物におけるように、毛髪に施す直前に、2以上の成分と一緒に混合することによって調製することもできる。

【0018】本発明の第2の毛髪染色剤組成物は、毛髪

上へ施すために配合されていない別々の成分の毛髪染色剤配合物を包含するものである。例えば、この第2の毛髪染色剤組成物は、未だ配合されていない染色剤ローション及び顕色剤溶液を含む組成物を包含する。

【0019】ここで用いる「増粘剤」、「増粘された」又は「増粘性」という用語は、Brookfield粘度計で、所定の剪断速度において観察される粘度の増加を意味する。「低」剪断速度とは、Brookfield粘度計で、0.3rpm以下の剪断速度を指す。

「高」剪断速度とは、Brookfield粘度計で、30rpm以上の剪断速度を指す。

【0020】好ましくは、低剪断速度において、毛髪に施した毛髪染色剤組成物は、少なくとも6000センチポイズ (ミリパスカル・秒)、より好ましくは少なくとも12,000センチポイズ、最も好ましくは15,000~300,000センチポイズのBrookfield粘度を有する。好ましくは、高剪断速度において、毛髪に施した毛髪染色剤組成物は、6000センチポイズ以下、より好ましくは3000センチポイズ以下、最も好ましくは1000センチポイズ以下のBrookfield粘度を有する。

【0021】本発明の毛髪染色剤組成物は、少なくとも一つの疎水変性非イオン性ポリオール (HN P) 及び少なくとも一つの会合剤を含むレオロジー変性系を含む。会合剤は、毛髪染色剤組成物中の疎水変性非イオン性ポリオールと合わせられると、毛髪染色剤組成物中に会合剤を含まない場合に疎水変性非イオン性ポリオールが与えるよりもより増粘された毛髪染色剤組成物を与える。会合剤は、また、毛髪染色剤組成物中の疎水変性非イオン性ポリオールと合わせられると、会合剤を用いずに疎水変性非イオン性ポリオールを用いた場合と対比して、毛髪染色剤組成物の剪断減粘特性を向上させる。

【0022】毛髪染色剤組成物のレオロジー特性におけるこれらの改良は、以下の特性の利点に関連する。第1に、一旦毛髪に施した後の垂れ又は流れ出しに対する毛髪染色剤組成物の抵抗性は、低剪断速度における毛髪染色剤組成物の粘度によって影響される。低剪断速度における粘度が高いほど、垂れ又は流れ出しに対する組成物の抵抗性がより大きくなる。第2に、毛髪染色剤組成物を毛髪に施す容易性は、高剪断速度における毛髪染色剤組成物の粘度によって影響される。高剪断速度における粘度が低いほど、毛髪染色剤組成物をより容易に施すことができるようになる。

【0023】本発明において有用な疎水変性非イオン性ポリマー (HN P) は、好ましくは会合によって増粘する。これは、HN Pが、それ自体で、または毛髪染色剤組成物中の他の成分と相互作用をし、又は会合して、増粘を与えることを意味する。毛髪染色剤組成物は、好ましくは、毛髪に施した際に、毛髪に施した毛髪染色剤組成物の全重量を基準として且つ100重量%の固体ポリ

10

20

30

40

50

マーであるHNPを基準として、少なくとも0.1重量%、好ましくは0.1重量%～15重量%、より好ましくは0.2重量%～5重量%のHNPを含む。

【0024】HNPは、少なくとも一つの疎水性基を有する。ここで用いる「疎水性基」とは、水不溶性を促進させるすべての化学基であり、例えば、約4～約30個の炭素原子を有するアルキル又はアルアルキル基が挙げられる。疎水性基としては、また、例えば、ヒドロキシル、アミノ又はイソシアネートと反応した炭化水素残基、或いはポリマー反応生成物の水不溶性に寄与するすべての部分又はセグメントを挙げることができる。更に、HNPは非イオン性であり、これは、水性溶液中に溶解又は分散した場合に電荷を有しないことを意味する。好ましくは、HNPは水溶性または水膨潤性である。

【0025】好適なHNPとしては、例えば、ポリエトキシシ化ウレタン、又は疎水変性天然ポリオール、例えば疎水変性セルロース又は疎水変性スターチ、あるいはこれらの組合せが挙げられる。最も好ましいHNPは、ポリエトキシシ化ウレタンである。

【0026】疎水変性セルロースは、少なくとも一つの疎水性基によって変性されたセルロース含有誘導体である。疎水性基は、典型的には、周知の方法によって導入されて、セルロースポリマー中の遊離ヒドロキシル基の幾つかの部分に官能化する。好ましくは、疎水性基は、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキル又はアルアルキル基である。本発明において有用な疎水変性セルロース及び調製方法の例としては、米国特許第4,228,277号及び4,904,772号に記載されているものが挙げられる。好ましい疎水変性セルロースは、セチルヒドロキシエチルセルロースである。

【0027】疎水変性スターチは、少なくとも一つの疎水性基によって変性されたスターチ含有誘導体である。好ましくは、疎水性基は、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキル又はアルアルキル基である。疎水変性スターチの例は、National Starchによって供給されているSolanaeである。

【0028】ポリエトキシシ化ウレタン（以下、「ポリウレタン」と称する）は、少なくとも一つのポリエーテルポリオール及び少なくとも一つのイソシアネートの縮合ポリマーである。

【0029】ポリウレタンは、親水性ポリエーテル基によって結合されている疎水性基を有する。疎水性基は、ポリマー内部に配置されていても、ポリマー末端に配置されていても、或いは内部及び末端の両方に配置されていてもよい。好ましくは、ポリウレタンは、少なくとも三つの疎水性基を有する。更に、ポリウレタンは、好ましくは、ポリウレタンの疎水性部分において、全体で、少なくとも20個の炭素原子を有する。

【0030】ポリウレタンは、好ましくは、10,000

0～2000,000、より好ましくは12,000～150,000の重量平均分子量(Mw)を有する。

【0031】米国特許第4,079,028号、4,155,892号、4,426,485号、4,496,708号、4,499,233号、5,023,309号及び5,281,654号においては、本発明の毛髪染色剤組成物において有用なポリウレタンを製造するための組成及び方法が詳細に説明されている。ポリウレタンは、種々の構造形状を有してよく、例えば、線状、星型、又は米国特許第4,079,028号及び4,155,892号において記載されているようなコンプレックスであってよく、或いは米国特許第4,496,708号におけるようなくし型、或いは米国特許第4,426,485号におけるようなふさ型(bunch)であってよい。

【0032】好ましくは、ポリウレタンは、非水性媒体中で調製され、少なくとも、反応体(a)と(c)又は(a)と(b)との反応生成物である。ポリウレタンは、場合によっては、反応体(d)を含んでいてもよい。反応体(a)、(b)、(c)及び(d)は、以下のとおりである。

【0033】(a)少なくとも一つの水溶性ポリエーテルポリオール；

(b)少なくとも一つの水不溶性有機ポリイソシアネート；

(c)単官能性活性水素含有化合物及び有機モノイソシアネートから選択される少なくとも一つの単官能性疎水性有機化合物；および

(d)少なくとも一つの高価アルコール又は高価アルコールエーテル。

【0034】反応体(a)である親水性ポリエーテルポリオールは、水溶性であり、好ましくは少なくとも1500、より好ましくは少なくとも3000のMwを有する。ポリエーテルポリオールは、典型的には、アルキレンオキシドと高価アルコール又は高価アルコールエーテルの付加物のような、脂肪族、脂環式又は芳香族ポリヒドロキシ化合物の付加物、かかる付加物と有機ポリイソシアネートとのヒドロキシル末端プレポリマー、或いはかかる付加物とかかるプレポリマーとの混合物である。

【0035】親水性ポリエーテルポリオール付加物の都合のよい調製源は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリブチレングリコールのようなポリアルキレングリコール（ポリオキシアルキレンジオールとしても知られている）である。

【0036】反応体(b)である有機ポリイソシアネートは、要求されている程度の疎水性特性を与えるのに有効な任意の数の炭素原子を有してよく、概して、約4～30個の炭素原子で十分であり、この選択は、生成物中の他の疎水性基及び親水性ポリエーテルの割合に依存する。好適な有機ポリイソシアネートとしては、例え

ば、ジ及びトリイソシアネート、多価アルコールと有機ジ又はトリイソシアネートとのイソシアネート末端付加物、並びにポリアルキレンエーテルグリコールと有機ジ又はトリイソシアネートとのイソシアネート末端プレポリマーが挙げられる。反応体(b)は、有機ポリイソシアネートであることが好ましいが、イソシアネート以外の1以上の官能基を有する反応体もまた好適である。

【0037】反応体(c)である単官能性疎水性有機化合物は、反応体(a)と(b)との反応生成物の末端官能基の一方又は両方と反応することのできる化合物である。反応体(c)としては、単官能性活性水素含有化合物及び有機モノイソシアネートの両方が挙げられる。

【0038】「単官能性活性水素含有化合物」という用語は、活性水素原子含有基であって、イソシアネートと反応性の基を一個のみ有し、存在する場合には、他の官能基はイソシアネートに対して実質的に非反応性である有機化合物を意味する。かかる化合物としては、アルコール、アルコールエーテル又はアルコールポリエーテルのようなモノヒドロキシ化合物；及びモノアミン；並びに、イソシアネートに対しては単官能性である多官能性化合物が挙げられる。最も好ましい単官能性活性水素含有化合物は、 $C_6 \sim C_{25}$ 直鎖又は分枝鎖アルコール、アルコールエーテル又はアルコールポリエーテルである。

【0039】単官能性活性水素含有化合物に加えて、反応体(c)はモノイソシアネートであってもよい。モノイソシアネートとしては、例えばブチルイソシアネート、オクチルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート及びシクロヘキシルイソシアネートのような $C_6 \sim C_{18}$ 直鎖、分枝鎖及び環式イソシアネートを挙げることができる。これらのイソシアネートは、単独で、或いはそれらの2以上の混合物で用いることができる。

【0040】反応体(d)である多価アルコール又は多価アルコールエーテルは、例えば、イソシアネート官能基を末端停止したり、イソシアネート末端反応中間体を結合させるために用いることができる。多価アルコール又は多価アルコールエーテルは、脂肪族、脂環式又は芳香族であってよく、単独で又は混合物で用いることができる。

【0041】反応体(a)、(b)、(c)又は(d)として用いることのできる更なる化合物は、米国特許第4,079,028号に記載されている。

【0042】反応体、並びに、反応体の割合及び分子量をはじめとする反応条件を適当に選択することにより、種々のポリマー生成物を得ることができる。形成される反応生成物としては、以下のものが挙げられる。

【0043】(1)少なくとも一つの水溶性ポリエーテルポリオール反応体(a)、水不溶性有機ポリイソシアネート反応体(b)、及び有機モノイソシアネート反応

体(c)の反応生成物；

(2)反応体(a)、反応体(b)、有機モノイソシアネート反応体(c)、及び、少なくとも一つの高価アルコール及び多価アルコールエーテルから選択される反応体(d)の反応生成物；

(3)反応体(a)、二つのイソシアネート基を有する水不溶性有機ポリイソシアネート反応体(b)、及び単官能性活性水素含有化合物反応体(c)の反応生成物；

(4)反応体(a)、二つのイソシアネート基を有する水不溶性有機ポリイソシアネート反応体(b)、及び、少なくとも一つの高価アルコール又は高価アルコールエーテルから選択される反応体(d)の反応生成物。

【0044】好ましいポリウレタンは、ポリエチレングリコールのような少なくとも一つの水溶性ポリエーテルポリオール、有機ジイソシアネートのような水不溶性有機ポリイソシアネート、及び、反応体(c)である単官能性活性水素含有化合物の反応生成物で、単官能性活性水素含有化合物が、ポリウレタンを一つ以上の末端において停止又は「キャップ」しているものである。

【0045】本発明において最も好ましいポリウレタンは、米国特許第5,281,654号において記載されているようなポリウレタンの混合物である。概して、混合物としてのポリウレタンは、それらの末端基によって特徴付けられる。ポリウレタンの混合物は、少なくとも二つの末端基を有し、それぞれの末端基は、末端イソシアネート及びポリエーテル（以下、ポリエーテル末端基と称する）を含む第1のポリウレタン；少なくとも二つの末端基を有し、それぞれの末端基は、末端イソシアネート基及び非官能性基（以下、非官能性末端基と称する）を含む第2のポリウレタン；及び、少なくとも二つの末端基を有し、一つの末端基はポリエーテル末端基を含み、他の一つの末端は非官能性末端基を含む第3のポリウレタンを含む。ポリウレタンの末端基は、任意のシケンスであってよく、ポリウレタンが分枝又は星型である場合のように更なる末端基を有する可能性を排除するものではない。

【0046】混合物としてのポリウレタンのそれぞれは、約5～約90モル%の範囲の量で存在してよい。第1のポリウレタンは、より好ましくは、約8.3～約75モル%の範囲の量、最も好ましくは約8.3～約25モル%の範囲の量で、混合物中に存在する。第2のポリウレタンは、より好ましくは、約8.3～約75モル%の範囲の量、最も好ましくは約25～約75モル%の範囲の量で、混合物中に存在する。第3のポリウレタンは、より好ましくは、約16.7～約83.4モル%の範囲の量、最も好ましくは約16.7～約50モル%の範囲の量で、混合物中に存在する。

【0047】ポリエーテル末端基は、末端イソシアネートとポリエーテルアルコールとの反応生成物から得られる。ポリエーテルアルコールと末端イソシアネートとの

反応生成物である任意の末端基を生成するためには、ポリエーテルアルコールは、末端イソシアネートと反応することのできる末端ヒドロキシ基を一つのみ有して、この反応が起こった後はポリエーテル末端基が更に重合又は反応することができないようになっていなければならない。ポリエーテルアルコールは、アルキル及びアリールポリエーテルアルコールを包含する。これらのアルコールは、直鎖又は分枝鎖(C₁～C₂₂)アルカノール/エチレンオキシド及びアルキルフェノール/エチレンオキシド付加物であってよい。更に、ポリエーテルアルコールは、1～250個のプロピレンオキシド基を含むアルカノール/プロピレンオキシド及びアルキルフェノール/プロピレンオキシド付加物をも包含する。より好ましいポリエーテルアルコールとしては、ポリエチレングリコールメチルエーテル及びポリプロピレングリコールメチルエーテルが挙げられる。最も好ましいポリエーテルアルコールは、15～50個のエチレンオキシド基を含むポリエチレングリコールメチルエーテルである。

【0048】非官能性末端基は、末端イソシアネートと反応体との反応生成物から得られ、この末端基は、この反応が一旦起こった後は、更に混合したり、更なる反応に関与することができないようなものである。反応体は、例えば、アルコール、アミン、酸又はメルカプタンであってよい。反応体は、単官能性、すなわち例えば単官能性アルコール、単官能性アミン、単官能性酸又は単官能性メルカプタンのような、末端イソシアネート基と反応することのできる水素原子を含む基を1個のみ有するものであることが好ましい。好ましくは、反応体は単官能性アルコールである。

【0049】ポリエーテルアルコールのMwは、500を超えることが好ましい。また、例えば単官能性アルコール、単官能性アミン、単官能性メルカプタン、単官能性酸などのような反応体の重量平均分子量Mwは、500未満であることが好ましい。ポリエーテルアルコール及び反応体の更なる例は、米国特許第5,281,654号において記載されている。

【0050】ポリウレタン混合物は、米国特許第5,281,654号に開示されている方法によって調製される。混合物としてのポリウレタンは、別々に調製した後10に配合することができる。しかしながら、ポリウレタン混合物を一段階工程で調製し、それによって三つのポリウレタンの全てを同一の反応容器内で同時に調製することが好ましい。

【0051】ポリウレタン混合物は、好ましくは、有機ジイソシアネート、例えばポリエチレングリコール、ポリエーテルアルコールのようなポリエーテルポリオール、及び、アルコール、アミン、酸又はメルカプタンのような少なくとも一つの反応体の反応生成物である。ポリオールのジイソシアネートに対するモル比は、好まし

くは1:1.01～1:5、より好ましくは1:1.01～1:3である。ポリエーテルアルコールの反応体に対するモル比は、好ましくはジイソシアネート及びポリオールのモル数の間の差の少なくとも2倍以上である。ポリエーテルアルコールの反応体に対するモル比は、好ましくは10:1～約1:10、より好ましくは1:1～1:5である。混合物中におけるそれぞれのタイプのポリウレタンの割合は、ポリエーテルアルコールの反応体に対するモル比を変化させることによって、変動させることができる。

【0052】HNPに加えて、本発明において有用なレオロジー変性系は、少なくとも一つの会合剤を含む。会合剤は、毛染め剤組成物中に、毛髪に施す毛染め剤組成物の全重量を基準として、好ましくは少なくとも0.1重量%、より好ましくは1.0～25重量%、最も好ましくは5～20重量%の濃度で存在させる。

【0053】会合剤は、少なくとも一つの親水性基、及びHNPと相互作用して、増粘及び剪断減粘特性を与える少なくとも一つの疎水性基を含む。会合剤は、好ましくは、15以下、より好ましくは12以下、最も好ましくは11以下の平均親水性-親油性バランス(HLB)を有する。ここで用いる「平均HLB」という用語は、次式1に従って決定される。

【0054】

【式1】

$$HLB_{avg} = \sum w_i \times HLB_i$$

(式中、HLB_{avg}は、レオロジー変性系中における全ての会合剤の平均HLBであり、w_iは会合剤_iの重量分率(会合剤の全ての重量分率は合計して1になる)であり、HLB_iは会合剤_iのHLBである)

【0055】HLBは、分子の親水性部分及び親油性(即ち疎水性)部分の相対割合を特徴付ける値である。より高いHLB値(40に近い値)はより親水性の分子を表し、より低いHLB値(約6～10の値)はより疎水性の分子を表す。HLB値は、「Surfactants and Interfacial Phenomena」, Milton J. Rosen, John Wiley and Son, New York, NY, p. 242-244 (1978) 及び「Interfacial Phenomena」, J. T. Davies 及び E. K. Rideal, Academic Press, 第2版, p. 373-383 (1963) において記載されているもののような種々の公知の手順によって、計算又は実験的に決定することができる。ここで用いるHLB値は、会合剤の親水性含量の計算に基づくものであり、会合剤の供給者から得た。HLB値が製造者から与えられていない場合には、「Surfactants and Interfacial Phenomena」において開示されている

Griffinによる1949算出法を用いることができる。

【0056】HLBに加えて、会合剤は、好ましくは、会合剤中の全疎水性基中において、合計で、少なくとも6個の炭素原子、より好ましくは8～30個の炭素原子、最も好ましくは10～25個の炭素原子を有する。

【0057】本発明において有用な会合剤は、典型的には、界面活性剤である。会合剤は、非イオン性、アニオン性、カチオン性又は両性であってよい。更に、一つのタイプ以上の会合剤の組合せを用いることができる。例えば、レオロジー変性系は、それらが、毛髪染色剤組成物中の他の成分と適合性である限りにおいて、非イオン性とアニオン性、非イオン性とカチオン性、非イオン性と両性、アニオン性と両性、及びカチオン性と両性の会合剤の混合物を含むことができる。

【0058】非イオン性会合剤は、水性溶液中に溶解又は分散した際に電荷を有しない。本発明において有用な代表的な非イオン性会合剤としては、例えば、(C₆～C₁₈)アルキルフェノールアルコキシレート（例えば、*t*-オクチルフェノール及び1～70個、好ましくは5～16個のエチレンオキシド単位を有するノニルフェノールアルコキシレート）、(C₁₂～C₂₀)アルカノールアルコキシレート及びエチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックコポリマーが挙げられる。場合によっては、ポリアルキレンオキシドの末端基が、ブロックされていて、それによってポリアルキレンオキシドの遊離OH基が、エーテル化、エステル化、アセタール化及び／又はアミン化できるようになっていてもよい。他の変性は、ポリアルキレンオキシドの遊離OH基をイソシアネートと反応させることからなる。有用な非イオン性会合剤としては、また、例えば、(C₄～C₁₈)アルキルグルコシド並びにアルコキシル化によってそれから得ることのできるアルコキシル化生成物、特にアルキルグルコシドとエチレンオキシドとの反応によって得ることのできるものが挙げられる。

【0059】アニオン性会合剤は、水性溶液中において負に荷電された状態の親水性官能基を有する。本発明において有用な代表的なアニオン性会合剤としては、例えば、(C₈～C₁₈)アルキルカルボン酸、(C₁₂～C₂₀)スルホン酸（ナトリウムドデシルベンゼンスルホネートのようなスルホン化アルキルアリール化合物）、(C₁₀～C₂₀)硫酸エステル（硫酸ラウリル塩及び硫酸セチル塩、硫酸ナトリウム塩のような硫酸化アルコール）、燐酸エステル及び塩などが挙げられる。

【0060】カチオン性会合剤は、水性溶液中に溶解又は分散すると官能基の電荷が正である親水性官能基を有する。本発明において有用な代表的なカチオン性会合剤としては、例えば、(C₁₂～C₂₀)アミン化合物（例えばラウリルピリジニウムクロリド、オクチルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド及びドデシルトリ

メチルアンモニウムクロリド）、酸素含有アミン、第4級アミン塩、又はPolyquaternium-4又はPolyquaternium-10（CTFA名）のようなポリ第4級化合物、或いはこれらの組合せが挙げられる。

【0061】両性会合剤は、酸性及び塩基性親水性基の両方を含むものであり、本発明において用いることができる。両性会合剤の例としては、コカミドプロピルベタインのようなベタイン、スルタイン、プロピオネート又はグリシネートが挙げられる。両性会合剤の更なる例は、米国特許第5,376,146号に開示されている。

【0062】これまでに記載された会合剤に加えて、会合剤は、ポリシリコン、脂肪酸又はC₈～C₂₅アルコールであってよい。

【0063】概して、アルコールエトキシレート又はアルキルフェノールエトキシレートのような非イオン性会合剤が、本発明において用いるのに好ましい。より好ましくは、非イオン性会合剤の混合物を用いる。最も好ましい会合剤は、アルキルフェノールエトキシレート、アルコールエトキシレート又はこれらの組合せの混合物である。

【0064】レオロジー変性系に加えて、毛染め剤組成物は、1以上の染色剤を含む。染色剤には、例えば、永久、半永久又は一時的染色剤またはこれらの組み合わせが包含される。ここで用いる「染色剤」は、酸化剤のような他の反応体と反応させると染色剤を形成する染色剤前駆体を包含することを意味する。例えば、染色剤には、二成分酸化毛染め剤配合物において有用な1次又は2次中間体が包含される。好ましくは、毛染め剤組成物は、毛髪に施す毛染め剤組成物の全重量を基準として、合計で少なくとも0.0001重量%、より好ましくは0.001～2.0重量%、最も好ましくは0.01～1.0重量%の染色剤を含む。選択される染色剤の種類及び量は、所望の毛髪の色に依存する。

【0065】上述したように、最も通常のタイプの永久染色剤は酸化染色剤である。酸化染色剤は、少なくとも一つの1次中間体、少なくとも一つの2次中間体（カプラー又は変性剤とも称される）、及び少なくとも一つの酸化剤の反応によって形成される。

【0066】1次中間体としては、例えば、非置換又は置換*p*-フェニレンジアミン、*p*-トルエンジアミン、*p*-アミノジフェニルアミン、又は*p*-アミノフェノール或いはこれらの組合せのようなパラ染色剤（*para dyes*）が挙げられる。1次中間体は、また、オルトアミノフェノール、5-クロロ-オルトアミノフェノール又はオルトフェニレンジアミン或いはこれらの組合せのようなオルト塩基も包含することができる。

【0067】カプラーとも称される2次染色剤中間体としては、例えば*m*-フェニレンジアミン、*m*-アミノフ

ェノール、ポリヒドロキシフェノール、レゾルシノール又はナフトール或いはこれらの組合せが挙げられる。

【0068】酸化剤は、1次及び2次中間体を酸化して、毛髪内に染色剤を生成させる。代表的な酸化剤は、例えば過酸化水素である。酸化剤は、また、例えば尿素ペルオキシド、メラミンペルオキシド、ペルボレート又はベルカーボネート或いはこれらの組合せであってもよい。

【0069】1次中間体、2次中間体及び酸化剤の更なる例は、米国特許第5,376,146号に記載されている。

【0070】酸化染色剤に加えて、永久染色剤の更なる例としては、例えばアミノフェノール又はベンゼンジアミンのニトロ誘導体のようなニトロ染色剤、1,2,4-トリ置換ベンゼンのような自己酸化染色剤、或いはこれらの組合せが挙げられる。好ましくは、用いる永久染色剤は酸化染色剤である。

【0071】半永久染色剤としては、例えば、直接染色剤が挙げられる。好適な直接染色剤としては、例えば、ニトロフェニレンジアミン、ニトロアミノフェノールのようなニトロ化合物、又はアントラキノン染色剤、又はアゾベンゼン、或いはこれらの組合せが挙げられる。金属錯体染色剤又は含金属染色剤を、半永久染色剤として用いることもできる。

【0072】一時的染色剤としては、アントラキノン、アゾ、ジスアゾ、ニトロ及びフェニルメタン染色剤タイプが挙げられる。メチレンブルー、ローダミン又はメチルバイオレット或いはこれらの組合せのような塩基性染色剤を、一時的染色剤として用いることもできる。

【0073】永久、半永久及び一時的染色剤の更なる例は、International Cosmetic Ingredients Dictionary, 第5版, 1993, 出版CTFA, Washington D. C. に記載されている。

【0074】レオロジー変性系及び1以上の染色剤を含むことに加えて、毛染め剤組成物は、好ましくは、毛髪に施す毛染め剤組成物の全重量を基準として、少なくとも50重量%、より好ましくは55~90重量%、最も好ましくは65~85重量%の水を含む。

【0075】毛髪に施す毛染め剤組成物のpHは、好ましくは6~12、より好ましくは8~10である。毛染め剤組成物のpHは、アルカリ金属水酸化物又はアンモニウム水酸化物；2-アミノ-2-メチルプロパンジオール、2-アミノ-2-メチルプロパノール、N,N-ジメチル-2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モノイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エタノールアミン、トリエタノールアミン又はモルホリンのようなアミン；或いはこれらの組合せのような添加剤によって調節することができる。

【0076】毛染め剤組成物は、ゲル、ローション、ク

リーム又はペーストのような、毛髪を染色するのに有用な任意の液体組成物を包含することを意味する。好ましくは、毛染め剤組成物は、毛髪に施す毛染め剤組成物の全重量を基準として、50重量%以下、より好ましくは10~45重量%の固形分含有量を有する。

【0077】毛髪に施す毛染め剤組成物は、全ての成分を一度に配合することによって形成することができる。添加の順番は重要ではないが、水の一部又は全部を約40℃~50℃の温度に加熱し、次に少なくとも一つの会合剤を加えることが好ましい。会合剤を加えた後、他の成分を、任意の順番で加えることができる。

【0078】本発明の好ましい態様においては、毛染め剤組成物は、1以上の酸化染色剤を染色剤として用いる。酸化染色剤を用いる場合には、好ましくは、多成分毛染め剤組成物（本発明の第2の毛染め剤組成物の一例）を調製する。次に、毛髪に施す直前に、多成分毛染め剤組成物の成分を速やかに混合し、第1の毛染め剤組成物を形成する。この多成分毛染め剤組成物は、通常、ユーザーが容易に混合できるように準備されているキットで供給される。成分を混合すると、得られる毛染め剤組成物は、所望のレオロジーを有して、組成物を容易に施すことができ、垂れたり流れ出たりしないようになる。

【0079】典型的には、多成分毛染め剤組成物の一成分は染色剤ローションであり、多成分毛染め剤組成物の第2の成分は顕色剤溶液である。好ましくは、染色剤ローションの顕色剤溶液に体する重量比は、25:75~75:25、より好ましくは40:60~60:40である。成分の混合を向上させるために、それぞれの成分は、6000センチポイズ以下、より好ましくは1000センチポイズ以下のBrookfield粘度を有することが好ましい。

【0080】染色剤ローションは、上述した1以上の染色剤、並びにHNP、会合剤およびこれらの組合せから選択される少なくとも一つの第1の化合物を含む。染色剤ローションは、好ましくは、7以上、より好ましくは8以上のpHを有する。染色剤ローションは、また、十分なアルカリ性を有して、顕色剤溶液を染色剤ローションと配合した場合に、pHが7以上に保持され、染色剤前駆体と酸化剤との反応が保持されるようになっていなければならない。

【0081】染色剤ローション中における成分の濃度は次の通りである。染色剤の全濃度は、染色剤ローションの全重量を基準として、好ましくは0.001重量%~4重量%、より好ましくは0.01重量%~1重量%のレベルである。HNPは、染色剤ローション中に存在する場合には、好ましくは、染色剤ローションの全重量を基準として、且つ100重量%の固形ポリマーであるHNPを基準として、0.1重量%~20重量%、より好ましくは0.4重量%~10重量%の濃度である。会合

剤は、染色剤ローション中に存在する場合には、好ましくは、染色剤ローションの全重量を基準として、0.1重量%～50重量%、より好ましくは1重量%～30重量%の濃度である。

【0082】顕色剤溶液は、少なくとも一つの酸化剤、水、並びに、HNP、会合剤およびこれらの組合せから選択される少なくとも一つの第2の化合物を含む。顕色剤溶液は、好ましくは、2～6、より好ましくは2.5～5のpHを有する。

【0083】顕色剤溶液中における成分の濃度は以下の通りである。酸化剤は、好ましくは、顕色剤溶液の全重量を基準として、0.5～40重量%、より好ましくは0.5～30重量%のレベルである。HNPは、顕色剤溶液中に存在する場合には、好ましくは、顕色剤溶液の全重量を基準として、且つ100重量%固体ポリマーであるHNPを基準として、0.1重量%～20重量%、より好ましくは0.4重量%～10重量%である。顕色剤溶液中における会合剤は、好ましくは、顕色剤溶液の全重量を基準として、0.1重量%～50重量%、より好ましくは1重量%～30重量%の濃度である。

【0084】多成分毛染め剤組成物中においてHNPを用いることの有利性は、他の成分に悪影響を与えたり、或いは染色剤ローション又は顕色剤溶液のいずれかの粘度を大きく上昇させることなしに、HNPを染色剤ローション又は顕色剤溶液のいずれにも加えることができるということである。好ましくは、HNPは、染色剤ローションに加える。

【0085】多成分毛染め剤組成物において、増粘効率を完全にするためには、HNPの少なくとも70%、より好ましくはHNPの全部を、一つの成分に加えることが好ましい。更に、約12以下のHLBを有する会合剤を、HNPを含まない成分に加えて、HNPを含む成分の粘度が大きく上昇するのを防ぐことが好ましい。しかしながら、以下に詳細に説明するように、約13以上のHLBを有する会合剤を、大きく増粘させることなしにHNPを含む成分に加えることが可能である。HNPを含む成分に会合剤を加える場合には、加える量は、会合剤の全量を基準として約10重量%以下であることが好ましい。

【0086】HNP、会合剤及び染色剤に加えて、他の添加剤を毛染め剤組成物に加えて、組成物の特性を向上させることができる。合計で、これらの添加剤は、毛髪に施す毛染め剤組成物の全重量を基準として、0.5重量%～15重量%、より好ましくは1重量%～10重量%を構成する。これらの添加剤としては、例えば、溶媒、コンディショナー、湿潤剤、酸化防止剤、電解質バッファー(electrolytic buffer)、pH調節剤、キレート剤、又は芳香剤、或いはこれらの組合せが挙げられる。溶媒としては、例えば、4個以下の炭素原子を有するアルコール、多価アルコ-

ル、或いはエトキシエーテルのような低級アルキルエーテルが挙げられる。コンディショナーとしては、カチオン性又はココミドプロピルベタインのような両性化合物、或いはPolyquaternium-4又はPolyquaternium-10のようなポリ第4級化合物が挙げられる。好適な湿潤剤としては、例えば、ナトリウムラウリルスルフェートのようなアニオン性化合物が挙げられ、好適な酸化防止剤としては、例えば亜硫酸ナトリウムが挙げられる。好適な添加剤の更なる例は、International Cosmetic Ingredients Dictionary, 第5版, 1993、出版CTFA, Washington D. C. に記載されている。

【0087】実施例

本発明の幾つかの態様を以下に詳細に説明する。二成分酸化毛染め剤組成物を調製して、毛染め剤組成物のレオロジー特性を改良することにおけるHNP及び会合剤の有効性を示した。実施例1～23及び25における粘度は、Brookfield DV-III粘度計、スピンドル番号4によって測定した。表1～8における毛染め剤組成物において用いる成分の略号及び情報を表9に示す。

【0088】実施例1～25における毛染め剤組成物は、表2～8に示す組成に従って、染色剤ローション及び顕色剤溶液を別々に調製することによって調製した。染色剤ローションは、水を約45℃に加熱し、混合しながら他の成分を混合することによって調製した。顕色剤溶液は、まず水を約45℃に加熱した後、1以上の会合剤を加え、次に残りの成分を加えることによって調製した。それぞれの成分を室温に冷却した後、染色剤ローション及び顕色剤溶液を、同量で配合した後、振とうして、毛染め剤組成物を得た。毛染め剤組成物の粘度は、二つの成分を配合した直後に測定した。

【0089】実施例1～24(表2～7)において、試験したHNP(ポリマーA～E)はポリウレタンであった。ポリマーAは次のようにして調製した。

【0090】1リットルのフラスコに、分子量約8,000のポリエチレングリコール195g、トルエン325g、及びジブチルスズジラウレート0.2gを加えた。混合物を還流し、水をDean-Starkトラップ中に捕集することによって混合物を共沸乾燥し、80℃に冷却し、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)8.2gを加えた。2.5時間後、1-オクタデカノール4.7g及び分子量約2,000のポリエチレングリコールメチルエーテル11.5gの混合物を加えた。混合物を、80℃に4時間保持した後、冷却した。トルエンを蒸発させることによって固体生成物を分離した。

【0091】ポリマーB～Eは、ポリエチレングリコールとジイソシアネートとの縮合ポリマーである。ポリマ-

10

20

30

40

50

ーB～Eに関する疎水性基を表1に示す。

【0092】

【表1】

表1：ポリウレタンに関する疎水性基

| ポリマー | 疎水性基 |
|------|---|
| B | C ₆ 疎水性基 |
| C | C ₁₅ 疎水性基 |
| D | C ₁₀ 疎水性基 |
| E | C ₁₈ 疎水性基及び C ₁₂ 疎水性基 |

【0093】表2は、種々のポリウレタンを含むように配合された本発明の毛染め剤組成物を示す。表2における全ての実施例（但し実施例3及び比較例1及び2を除く）に関して、顕色剤溶液は、より容易に取扱うために、過酸化水素を用いずに調製した。実施例4（過酸化水素が存在しない以外は実施例3と同一）は、顕色剤から過酸化水素を除去することによって、最終の毛染め剤組成物の粘度が大きく影響されないことを示す。表2に

において示されるポリウレタンは、0.25重量%～2.5重量%の範囲の濃度で毛染め剤組成物中に配合した（ここで、パーセントは、毛染め剤組成物の全重量を基準として、且つ100ポリマー固形分であるポリウレタンを基準として算出した）。

【0094】表2は、ポリウレタンを、二成分毛染め剤組成物の染色剤ローション成分中に配合して、二つの成分を混合した後に所望の最終粘度を与えることができることを示す。表2は、また、ポリウレタンを用いた実施例3～12が、増粘剤としてカルボキシレートポリマーを用いた比較例1及び2と比較して、低剪断速度における毛染め剤組成物の粘度を向上させるのに、より有効であることを示す。比較例1は、米国特許第4,776,855号の、ローションとして配合物6を用い、顕色剤として配合物Bを用いた実施例と同一である。

【0095】

【表2】

表2：種々のポリウレタンを含む毛染め剤組成物

| 成分 | C1 ¹ | C2 ¹ | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 染色剤ローション | (重量部) | | | | | | |
| フェニルジアミン | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | --- | --- | --- |
| レゾルシノール | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | --- | --- | --- |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| ヘキシレングリコール | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| ブチルカルビトール | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| アンモニア (28%) | 5.77 | 5.77 | --- | --- | --- | --- | --- |
| NH ₄ Cl | 2.84 | 2.84 | --- | --- | --- | --- | --- |
| エタノールアミン | --- | --- | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| Amphosol CA | --- | --- | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| SLS | 6.67 | 6.67 | --- | --- | --- | --- | --- |
| 塩化ナトリウム | 0.10 | 0.10 | --- | --- | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| トライトン N-401 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Neodol 25-12 | --- | --- | --- | --- | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| ポリマー A | --- | --- | 1.00 | 1.00 | --- | --- | 0.50 |
| ポリマー C | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ポリマー D | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ポリマー B | --- | --- | --- | --- | 1.00 | 5.00 | --- |
| ポリマー E | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水 | 77.52 | 77.52 | 77.23 | 77.23 | 78.80 | 58.80 | 80.47 |
| 顕色剤 | (重量部) | | | | | | |
| H ₂ O ₂ 50% | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 0.00 | --- | --- | --- |
| EDTA | 0.02 | 0.02 | 0.10 | 0.10 | --- | --- | --- |
| トライトン N-101 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| トライトン N-42 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Neodol 45-7 | | | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| Neodol 25-3 | | | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| アキュリン 22 | 10.00 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| アキュリン 33 | --- | 10.00 | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水 | 79.98 | 79.98 | 69.90 | 79.90 | 80.00 | 80.00 | 80.00 |
| 粘度, cps | | | | | | | |
| 0.3rpm | --- | --- | 90000 | 91200 | 12000 | 20000 | 9333 |
| 3rpm | 1000 | 133 | 14120 | 15880 | 2400 | 3933 | 2000 |
| 30rpm | 620 | 33 | 5627 | 5907 | 613 | 1107 | 487 |

¹ 比較例

【0096】

【表3】

(表2のつづき)

| 成分 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 染色剤ローション | (重量部) | | | | |
| フェニルジアミン | --- | --- | --- | --- | --- |
| レゾルシノール | --- | --- | --- | --- | --- |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| ヘキシレングリコール | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| ブチルカルビトール | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| アンモニア (28%) | --- | --- | --- | --- | --- |
| NH ₄ Cl | --- | --- | --- | --- | --- |
| エタノールアミン | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| Amphosol CA | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| SLS | --- | --- | --- | --- | --- |
| 塩化ナトリウム | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| トライトン N-401 | --- | --- | --- | --- | 1.00 |
| Neodol 25-12 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | --- |
| ポリマー A | 1.00 | --- | --- | --- | --- |
| ポリマー C | --- | 0.50 | 1.00 | --- | --- |
| ポリマー D | --- | --- | --- | 1.00 | --- |
| ポリマー B | --- | --- | --- | --- | --- |
| ポリマー E | --- | --- | --- | --- | 1.00 |
| 水 | 77.13 | 80.94 | 78.09 | 80.94 | 82.80 |
| 顕色剤 | (重量部) | | | | |
| H ₂ O ₂ , 50% | --- | --- | --- | --- | --- |
| EDTA | --- | --- | --- | --- | --- |
| トライトン N-101 | --- | --- | --- | --- | 10.00 |
| トライトン N-42 | --- | --- | --- | --- | 10.00 |
| Neodol 45-7 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | --- |
| Neodol 25-3 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | --- |
| アキュリン 22 | --- | --- | --- | --- | --- |
| アキュリン 33 | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水 | 80.00 | 80.00 | 80.00 | 80.00 | 80.00 |
| 粘度, cps | | | | | |
| 0.3rpm | 24667 | 8667 | 12000 | 18000 | 48667 |
| 3rpm | 4200 | 1800 | 2867 | 3933 | 12900 |
| 30rpm | 873 | 573 | 793 | 1287 | 3933 |

【0097】表3は、本発明の毛染め剤組成物は、ポリウレタンを二成分毛染め剤組成物の顕色剤成分中に配合した場合に所望の粘度を与えることができることを示す。表3は、また、非イオン性及びカチオン性会合剤を

はじめとする種々の会合剤が有効に用いられることを示す。

【0098】

【表4】

表3：顕色剤中にポリウレタンを含む毛染め剤組成物

| 成分 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 染色剤ローション | (重量部) | | | |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| ヘキシレングリコール | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| ブチルカルビトール | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| エタノールアミン | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| ペヘニルトリメチルアンモニウムクロリド, 68% | 2.94 | 2.21 | 2.21 | 4.41 |
| 塩化ナトリウム | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| トライトン N-401 | | | | 3.00 |
| トライトン N-42 | | 10.00 | | 10.00 |
| Neodol 25-12 | 10.00 | | | |
| Neodol 45-7 | | | 10.00 | |
| Neodol 25-3 | | | 10.00 | |
| 水 | 76.86 | 77.59 | 67.59 | 72.39 |
| 顕色剤 | (重量部) | | | |
| トライトン N-401 | | 1.00 | | 1.00 |
| トライトン N-101 | | 10.00 | | |
| Neodol 25-12 | | | 1.00 | |
| Neodol 45-13 | 1.00 | | | |
| ポリマー A | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 水 | 92.33 | 82.33 | 92.33 | 92.33 |
| 粘度, cps | | | | |
| 0.3rpm | — | 6667 | 20000 | 13333 |
| 3rpm | 133 | 1933 | 4000 | 3267 |
| 30rpm | 13 | 620 | 1187 | 1067 |

【0099】表4は、毛染め剤組成物の粘度に対する会合剤のHLBの効果を示す。表4は、約11.6の平均HLBを有する会合剤を含む配合物が、約10.5の平均HLBを有する会合剤を含む組成物よりも、粘稠性の低い毛染め剤組成物を与えることを示す。更に、表4の実施例22及び23は、それぞれ表1の実施例9及び11と比較することができる。実施例9及び11は、それ

30 ぞれ、約10.0の平均HLBを有し、これに対して実施例22及び23は、それぞれ約11.6の平均HLBを有している。それぞれ実施例22及び23とは会合剤においてのみ異なる実施例9及び11は、実施例22及び23よりも高い毛染め剤組成物粘度を有していた。

【0100】

【表5】

表4：毛染め剤組成物粘度に対する会合剤の効果

| 成分 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
|------------------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 染色剤ローション | (重量部) | | | | | | |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| ヘキシレングリコール | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| ブチルカルビトール | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| エタノールアミン | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| Amphosol CA, 30% | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| 塩化ナトリウム | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| トライトン N-401 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| ポリマー A | 0.50 | 0.50 | 1.00 | 1.00 | | | |
| ポリマー C | | | | | 1.00 | 0.50 | |
| ポリマー D | | | | | | | 1.00 |
| 水 | 80.47 | 80.47 | 77.13 | 77.13 | 78.09 | 80.94 | 80.94 |
| 顔色剤 | (重量部) | | | | | | |
| トライトン N-401 | 10.00 | 5.00 | | 5.00 | | 10.00 | 10.00 |
| トライトン N-42 | 10.00 | 15.00 | | 15.00 | | 10.00 | 10.00 |
| Neodol 45-7 | | | 10.00 | | 10.00 | | |
| Neodol 25-3 | | | 10.00 | | 10.00 | | |
| 水 | 80.00 | 80.00 | 80.00 | 80.00 | 80.00 | 80.00 | 80.00 |
| 平均 HLB | 11.6 | 10.5 | 10.2 | 10.5 | 10.2 | 11.6 | 11.6 |
| 粘度, cps | | | | | | | |
| 0.3rpm | 7333 | 126000 | 18000 | 246000 | 38000 | 4000 | 12000 |
| 3rpm | 1600 | 37533 | 3600 | | 7400 | 1133 | 2200 |
| 30rpm | 420 | 4400 | 860 | | 1753 | 360 | 627 |

【0101】表4におけるそれぞれの実施例に関する平均HLBは、式1を用いて算出した。表5は、それぞれの会合剤に関して用いたHLB値を示す。それぞれのHLB値は、製造者の文献から得た。

【0102】

【表6】

表5：HLB値

| 会合剤 | HLB |
|--------------|------|
| Neodol 25-12 | 14.4 |
| Neodol 25-3 | 7.8 |
| Neodol 45-13 | 14.5 |
| Neodol 45-7 | 11.8 |
| トライトン N-101 | 13.4 |
| トライトン N-401 | 17.8 |
| トライトン N-42 | 9.1 |

【0103】二成分毛染め剤組成物を調製して、剪断速度の増加にかけた後の、時間の経過による毛染め剤組成物粘度の回復を評価した。表6に示す二成分毛染め剤組成物は、実施例1～23の調製に関して用いた手順にしたがって調製した。

【0104】

【表7】

表6：毛染め剤組成物：実施例24

| 成分 | 重量部 |
|-------------------------------------|--------|
| 染色剤ローション | |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.5 |
| エタノールアミン | 4.00 |
| Amphosol CA | 5.00 |
| トライトン N-401 | 0.10 |
| ポリマー A | 1.00 |
| 水 | 83.8 |
| 粘度, 5rpm, スピンドル#5 | 20cps |
| | |
| 顔色剤 | 重量部 |
| 水 | 67.9 |
| H ₂ O ₂ , 50% | 12.0 |
| Neodol 45-7 | 10.0 |
| Neodol 25-3 | 10.0 |
| リン酸(85 重量%) | 0.1 |
| 粘度, 5rpm, スピンドル#5 | 507cps |

【0105】染色剤ローションを顔色剤と配合した後に、剪断速度を上昇し、次に下降させながら、得られる毛染め剤組成物の粘度を、一定時間にわたって測定した。表7における粘度測定値は、Brookfield DV-III粘度計、スピンドル#5で測定した。得られた粘度測定値を表7に示す。

【0106】表7におけるデータは、実施例24におい

て、剪断速度の増加にかけた後に剪断速度を下降させるに連れて、粘度が回復したことを示す。このレオロジーにおける効果は、毛染め剤組成物を、剪断下に毛髪に施した後に、毛染め剤組成物の粘度がすみやかに上昇し、垂れ又は流れ出しを避けるので望ましい。

【0107】

【表8】

表7：実施例24に関する粘度測定値 vs 時間

| 時間 | RPM | 粘度 |
|------|------|---------|
| 1:00 | 0.1 | 172,000 |
| 2:00 | 1.0 | 90,000 |
| 3:00 | 10.0 | 14,120 |
| 4:00 | 30.0 | 5627 |
| 5:00 | 60.0 | 3,133 |
| 6:00 | 30.0 | 5,987 |
| 7:00 | 10.0 | 16,200 |
| 8:00 | 1.0 | 105,200 |
| 9:00 | 0.1 | 324,000 |

【0108】表8は、疎水変性セルロースが、毛染め剤組成物に対して増粘及び剪断減粘特性を与えるのに有効であることを示す。表8において、Aqualonによって供給されたNatrosol Plus 330

は、セチルヒドロキシエチルセルロースである。

【0109】

【表9】

表8：疎水変性セルロースを含む毛染め剤組成物

| | |
|-------------------|--------|
| 成分 | 25 |
| 染色剤ローション | (重量部) |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.10 |
| ヘキシレングリコール | 2.00 |
| ブチルカルビトール | 4.00 |
| エタノールアミン | 4.00 |
| Amphosol CA | 5.00 |
| 塩化ナトリウム | 0.10 |
| トライトン N-401 | 1.00 |
| Neodol 25-12 | --- |
| Natrosol Plus 330 | 1.00 |
| 水 | 76.86 |
| 顕色剤 | (重量部) |
| トライトン N-101 | 10.00 |
| トライトン N-42 | 10.00 |
| Neodol 45-7 | --- |
| Neodol 25-3 | --- |
| 水 | 80.00 |
| 粘度, cps | |
| 0.3rpm | 13,333 |
| 3rpm | 3533 |
| 30rpm | 1060 |

【0110】

【表10】

表9：略号

| 略号／成分 | 意味 |
|------------------|--|
| アキュリン 22 | 商標名, ローム・アンド・ハース・カンパニーにより供給, アクリレート／ステアレス 20 メタクリレートコポリマー |
| アキュリン 33 | 商標名, ローム・アンド・ハース・カンパニーにより供給, アクリレートコポリマー |
| Amphosol CA, 30% | 商標名, Stepan により供給, コカミドプロピルベタイン |
| ブチルカルビトール | 商標名, ユニオン・カーバイド社により供給 |
| Neodol 25-12 | 商標名, シエルにより供給, C ₁₂ ~ C ₁₅ アルコールエトキシレート (12 エトキシレート基／1 分子) |
| Neodol 45-13 | C ₁₄ ~ C ₁₅ アルコールエトキシレート (13 エトキシレート基／1 分子) |
| Neodol 45-7 | C ₁₄ ~ C ₁₅ アルコールエトキシレート (7 エトキシレート基／1 分子) |
| Neodol 25-3 | C ₁₂ ~ C ₁₅ アルコールエトキシレート (3 エトキシレート基／1 分子) |
| フェニルジアミン | p-フェニルジアミン |
| SLS | ラウリルスルホン酸ナトリウム, 固形分 30 重量% |
| トライトン N-101 | 商標名, ユニオン・カーバイド社により供給, ノニルフェノールエトキシレートエーテル (9 ~ 10 エトキシレート基／1 分子) |
| トライトン N-401 | ノニルフェノールエトキシレートエーテル (40 エトキシレート基／1 分子) |
| トライトン N-42 | ノニルフェノールエトキシレートエーテル (4 エトキシレート基／1 分子) |